

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平10-97852

(43)【公開日】

平成10年(1998)4月14日

Public Availability

(43)【公開日】

平成10年(1998)4月14日

Technical

(54)【発明の名称】

封口体及びその製造方法

(51)【国際特許分類第6版】

H01M 2/08

H01G 9/10

【F1】

H01M 2/08 W

H01G 9/00 301 E

【請求項の数】

4

【出願形態】

FD

【全頁数】

6

Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平8-271595

(22)【出願日】

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 10 - 97852

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1998 (1998) April 14 days

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1998 (1998) April 14 days

(54) [Title of Invention]

SEALED BODY AND ITS MANUFACTURING METHOD

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

H01M 2/08

H01G 9/10

[F1]

H01M 2/08 W

H01G 9/00 301 E

[Number of Claims]

4

[Form of Application]

FD

[Number of Pages in Document]

6

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 8 - 271595

(22) [Application Date]

JP1998097852A

1998-4-14

平成8年(1996)9月21日

1996 (1996) September 21 day

Parties

Applicants

(71)【出願人】

【識別番号】

000001100

【氏名又は名称】

呉羽化学工業株式会社

【住所又は居所】

東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号

(71) [Applicant]

[Identification Number]

1,100

[Name]

KUREHA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.

[Address]

Tokyo Prefecture Chuo-ku Nihonbashi Horidomecho 1-9-11

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

鈴木 啓一郎

【住所又は居所】

福島県いわき市錦町落合16 呉羽化学工業株式会社 錦総合研究所内

(72) [Inventor]

[Name]

Suzuki Keiichi Tsukasa

[Address]

Inside of Fukushima Prefecture Iwaki City Nishikimachi
Ochiai 16 Kureha Chemical Industry Co., Ltd. brocade
Central Research Laboratory

(72)【発明者】

【氏名】

多田 正人

【住所又は居所】

福島県いわき市錦町落合16 呉羽化学工業株式会社 錦総合研究所内

(72) [Inventor]

[Name]

Tada Masato

[Address]

Inside of Fukushima Prefecture Iwaki City Nishikimachi
Ochiai 16 Kureha Chemical Industry Co., Ltd. brocade
Central Research Laboratory

Agents

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】

西川 繁明

Abstract

(57)【要約】

【課題】

表面実装に適した電気二重層コンデンサ、リチウム電池、ポリアセン電池など、金属容器を電極とし、液体または固体の電解質をその内部に封入してなる素子の開口部を密封するための封口体を提供すること。

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name]

Nishikawa Shigeaki

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

metal container such as electric double layer capacitor, lithium battery, polyacene battery which is suited for surface mounting is designated as electrode, electrolyte of liquid or solid is enclosed into internal and the sealed body in order to seal up opening of element which becomes isoffered.

【解決手段】

310 deg C、剪断速度 1200/秒で測定した溶融粘度が 40~600Pa・s のポリフェニレンスルフィド 80~100 重量%とガラス繊維 0~20 重量%とを含有する樹脂材料を成形してなり、200 deg C における収縮率が 0.1%以下であることを特徴とする封口体。

前記ポリフェニレンスルフィド 80~100 重量%とガラス繊維 0~20 重量%とを含有する樹脂材料を封口体の形状に成形後、200~280 deg C の温度で 1 分間~72 時間熱処理することを特徴とする封口体の製造方法。

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

310 deg C、剪断速度 1200/秒で測定した溶融粘度が 40~600Pa・s のポリフェニレンスルフィド 80~100 重量%とガラス繊維 0~20 重量%とを含有する樹脂材料を成形してなり、200 deg C における収縮率が 0.1%以下であることを特徴とする封口体。

【請求項 2】

成形後、200~280 deg C の温度で熱処理されたものである請求項 1 記載の封口体。

【請求項 3】

引張伸度が 2%以上である請求項 1 または 2 記載の封口体。

【請求項 4】

310 deg C、剪断速度 1200/秒で測定した溶融粘度が 40~600Pa・s ポリフェニレンスルフィド 80~100 重量%とガラス繊維 0~20 重量%とを含有する樹脂材料を封口体の形状に成形後、200~280 deg C の温度で 1 分間~72 時間熱処理することを特徴とする封口体の製造方法。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリフェニレンスルフィド製の封口体に関し、更に詳しくは、電気二重層コンデンサ、リチウムイオン電池、ポリアセン電池など、金属

[Means to Solve the Problems]

melt viscosity which was measured with 310 deg C、shear rate 1200/second forming, polyphenylene sulfide 80~100 weight% of 40 -600 Pa*s and resin material which contains glass fiber 0~20 weight% shrinkage ratio which becomes, in 200 deg C is 0.1% or less and sealed body. which is made feature

manufacturing method. of sealed body which in shape of sealed body after forming, 1 minute~72 hours thermal processing does aforementioned polyphenylene sulfide 80~100 weight% and resin material which contains the glass fiber 0~20 weight% with temperature of 200 - 280 deg C and makes feature

[Claim(s)]

[Claim 1]

melt viscosity which was measured with 310 deg C、shear rate 1200/second forming, polyphenylene sulfide 80~100 weight% of 40 -600 Pa*s and resin material which contains glass fiber 0~20 weight% shrinkage ratio which becomes, in 200 deg C is 0.1% or less and sealed body. which is made feature

[Claim 2]

After forming, with temperature of 200 - 280 deg C thermal processing sealed body. which is stated in Claim 1 which is something which is done

[Claim 3]

sealed body. which is stated in Claim 1 or 2 where tensile elongation is 2% or more

[Claim 4]

manufacturing method. of sealed body where melt viscosity which was measured with 310 deg C、shear rate 1200/second in shape of sealed body after forming, 1 minute~72 hours thermal processing does 40 - 600 Pa*s polyphenylene sulfide 80~100 weight% and resin material which contains glass fiber 0~20 weight% with temperature of 200 -280 deg C and makes feature

[Description of the Invention]

【0001】

[Technological Field of Invention]

this invention regards sealed body of polyphenylene sulfide make, furthermore details, designate, metal container such as electric double layer capacitor、lithium ion battery、

容器を電極とし、液体または固体の電解質をその内部に封入してなる素子の開口部を密封するための封口体、及びその製造方法に関する。

本発明の封口体は、これらの素子のなかでも、特に表面実装用素子に好適である。

【0002】

【従来技術】

電子機器の小型化、携帯通信機器の発達に伴い、電気二重層コンデンサなどの電荷蓄積を行う素子や、リチウムイオン電池、ポリアセン電池などの電池(電源素子)は、小型化の要求に加えて、表面実装化への対応が求められるようになった。

表面実装化に当っては、これらの素子を基板に半田付けするため、封口体にも半田耐熱性が要求される。

従来、これらの素子は、対向電極または正負の電極を構成する2つの部分からなる金属容器、その内部に封入された液体または固体の電解質、及び各電極である金属容器の2つの部分の間に介在し、電氣的絶縁とともに内部の電解質を封入する封口体とからなっている。

封口体は、非導電性ガスケットまたは絶縁パッキングとも呼ばれる。

【0003】

リチウムイオン電池を例に取って、図1を参照しながら説明する。

図1に、ボタン型(扁平型)のリチウム-二酸化マンガニ電池の一例を示す。

このリチウムイオン電池は、正極1(MnO_2)、負極2(Li)、及びこれらの間に有機電解液を含浸させたセパレータ3を有している。

正極1、負極2、及びセパレータ3は、皿状の金属ケース5(正極缶)と金属蓋6(負極キャップ)の間に封入され、負極2と金属蓋6との間には、集電層4が配置されている。

金属ケース5の開口部は、封口体7を介して金属蓋6で密封されている。

電池の種類によって、その内部構造や使用する極材料などが異なるが、金属ケースの開口部が封口体を介して金属蓋で密封されている点で

polyacene battery as electrode, enclose electrolyte of the liquid or solid into internal and regard sealed body, and its manufacturing method in order to seal up opening of element which becomes.

sealed body of this invention, even in these element, is ideal in element for especially surface mounting.

【0002】

【Prior Art】

Attendant upon advancement of miniaturization, portable communication equipment of electronic equipment, as for element and lithium ion battery, polyacene battery or other battery (power supply element) which do electric double layer capacitor or other charge accumulation, it reached the point where it can seek correspondence to surface mounting conversion in addition to demand for miniaturization.

At time of surface mounting conversion, in order soldering to do these element in substrate, solder heat resistance is required to also sealed body.

Until recently, these element lie between between 2 portion of metal container which is a electrolyte, of liquid or solid which is enclosed in internal of the metal container, which consists of 2 portion which form counterelectrode or positive and negative electrode and each electrode with electrical insulating have consisted of sealed body which encloses electrolyte of internal.

As for sealed body, also nonconducting gasket or insulating packing is called.

【0003】

lithium ion battery for example, while referring to Figure 1, you explain.

In Figure 1, one example of lithium-manganese dioxide battery of button type (flat type) is shown.

This lithium ion battery, positive electrode 1 (MnO_2), negative electrode 2 (Li), and has had separator 3 which impregnates organic electrolyte solution at these time.

positive electrode 1, negative electrode 2, and separator 3 metal case 5 of dish (positive electrode can) with are enclosed between metal lid 6 (negative electrode cap), collector layer 4 is arranged between negative electrode 2 and the metal lid 6.

opening of metal case 5, through sealed body 7, is sealed up with the metal lid 6.

In kind of battery, internal structure and pole material charge etc which is used differ, but opening of metal case through sealed body, in the point which is sealed up with metal lid, it

は、ほぼ共通した構造を有している。

電気二重層コンデンサは、1 一对の分極性電極、2 一对の分極性電極間に介在させたセパレータ、3 各分極性電極とセパレータに含浸させた電解液、及び 4 一对の分極性電極と皿状の金属ケース及び金属蓋との間にそれぞれ配置した集電層を有し、皿状の金属ケースの開口部が封口体を介して金属蓋で密封されている構造を有している。

【0004】

従来より、封口体の材質としては、ポリプロピレンが使用されているが、耐熱性が充分ではなく、160 deg C 以上の高温に曝されると、瞬間的な応力緩和によって封口体に変形し、電解液が漏れるという問題があった。

素子の表面実装化の際に、240 deg C 程度の高温での半田付け工程が必要となるが、ポリプロピレン製封口体は、半田耐熱性に劣るため、半田付け工程で密封が破れて漏液したり、その後の使用中に衝撃を受けて漏液することがある。

【0005】

この問題を解決するために、特開平 8-64484 号公報では、電気二重層コンデンサの封口体として、ポリアミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミドイミド、ポリイミド、液晶ポリマーのいずれか 1 種により構成することが提案されている。

これらの中でも、ポリフェニレンスルフィドは、耐熱性、耐薬品性、耐湿性、難燃性、電気特性などに優れているため、特に好ましいものである。

しかしながら、単にポリフェニレンスルフィドを用いて封口体を形成しても、表面実装の際に高温に曝された素子は、使用を続けると電解液の漏洩が発生する場合があった。

【0006】

【発明の解決しようとする課題】

本発明の目的は、表面実装に適した電気二重層コンデンサ、リチウム電池、ポリアセン電池など、金属容器を電極とし、液体または固体の電解質をその内部に封入してなる素子の開口部を密封するための封口体を提供することにある。

本発明の他の目的は、素子の表面実装の際に高温での半田付け工程を経ても、漏液を生じる

has possessed structure which almost is in common.

electric double layer capacitor has polarizable electrode of separator, 3 each polarizable electrode and are impregnated in separator electrolyte solution, and 4 pair which lie between polarizable electrode of polarizable electrode, 2 pair of 1 pair, and metal case of dish and collector layer which is arranged respectively between metal lid opening of metal case of dish through sealed body, has possessed structure which is sealed up with metal lid.

【0004】

From until recently, polypropylene is used as material of sealed body, but when heat resistance is not satisfactory, it is exposed to high temperature of 160 deg C or greater, sealed body becomes deformed with instantaneous stress relaxation, there was a problem that electrolyte solution leaks.

Case of surface mounting conversion of element, soldering step with high temperature of 240 deg C extent becomes necessary, but polypropylene sealed body doing, because it is inferior to solder heat resistance, sealing up tearing with soldering step, leaked liquid after that receiving impact while using leaked liquid it does, is.

【0005】

In order to solve this problem, with Japan Unexamined Patent Publication Hei 8-64484 disclosure, it constitutes it is proposed as sealed body of electric double layer capacitor, by any 1 kind of polyamide, polyphenylene sulfide, polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, polyamideimide, polyimide, liquid crystal polymer.

polyphenylene sulfide, because it is superior in heat resistance, chemical resistance, moisture resistance, flame resistance, electrical property etc, especially undesirable ones even among these.

But, forming sealed body making use of polyphenylene sulfide simply, element which was exposed to high temperature case of surface mounting, when use is continued, had when leak of electrolyte solution occurs.

【0006】

[Problems to be Solved by the Invention]

It is to offer sealed body in order to seal up opening of element where objective of this invention, designates, metal container such as electric double layer capacitor, lithium battery, polyacene battery which is suited for surface mounting as electrode, encloses electrolyte of the liquid or solid into internal and becomes.

Other objective of this invention, passing by soldering step with high temperature the case of surface mounting of

ことがない封口体の製造方法を提供することにある。

【0007】

本発明者は、ポリフェニレンスルフィド製の封口体の漏液問題を解決すべく鋭意研究した結果、特定の熔融粘度のポリフェニレンスルフィドを使用し、かつ、封口体に成形後、高温で熱処理を行うことにより、従来品に比べて収縮率が極めて小さく、引張伸度も適度の範囲にある封口体の得られることを見いだした。

封口体の射出成形時に、金型温度を高温に保持することによっても、収縮率を小さくすることができる。

また、ポリフェニレンスルフィドにガラス繊維を特定割合で配合した樹脂材料を使用することにより、引張伸度を下げすぎることなく、収縮率を更に小さくすることができる。

本発明の封口体は、200 deg Cにおける収縮率が 0.1%以下と極めて小さく、該封口体を配置した素子は、表面実装の際に高温での半田付け工程を経ても、漏液を生じることがない。

本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、310 deg C、剪断速度 1200/秒で測定した熔融粘度が 40~600Pa・s のポリフェニレンスルフィド 80~100 重量%とガラス繊維 0~20 重量%とを含有する樹脂材料を成形してなり、200 deg Cにおける収縮率が 0.1%以下であることを特徴とする封口体が提供される。

また、本発明によれば、310 deg C、剪断速度 1200/秒で測定した熔融粘度が 40~600Pa・s ポリフェニレンスルフィド 80~100 重量%とガラス繊維 0~20 重量%とを含有する樹脂材料を封口体の形状に成形後、200~280 deg C の温度で 1 分間~72 時間熱処理することを特徴とする封口体の製造方法が提供される。

なお、本発明において、200 deg Cにおける収縮率とは、封口体を 200 deg C まで昇温した後、室温(23 deg C)にまで戻したときの収縮率を意味する。

【0009】

element, causes leaked liquid and it is to offer manufacturing method of sealed body where is not.

【0007】

this inventor, in order that leaked liquid problem of sealed body of polyphenylene sulfide make issolved, result of diligent research, uses polyphenylene sulfide of specific melt viscosity, at same time, sealed body to which shrinkage ratio quite is small after forming, by doing thermal processing with high temperature, in comparison with the conventional goods in sealed body, to moderate range has also tensile elongation it is acquired you discovered.

At time of injection molding of sealed body, die temperature is kept with, shrinkage ratio small can be made to high temperature.

In addition, too much shrinkage ratio furthermore can be made small without lowering tensile elongation by using resin material which in polyphenylene sulfide combines the glass fiber with certain proportion.

As for sealed body of this invention, element to which shrinkage ratio in 200 deg C 0.1% or less quite is small, arranges said sealed body, passing by the soldering step with high temperature case of surface mounting, causes leaked liquid, is not.

this invention is something which reaches to completion on basis of these knowledge.

【0008】

【Means to Solve the Problems】

According to this invention, melt viscosity which was measured with 310 deg C, shear rate 1200/second forming, polyphenylene sulfide 80~100 weight% of 40 - 600 Pa・s and resin material which contains the glass fiber 0~20 weight% it becomes, shrinkage ratio in 200 deg C is 0.1% or less and sealed body which is made feature is offered.

In addition, according to this invention, manufacturing method of sealed body where the melt viscosity which was measured with 310 deg C, shear rate 1200/second in shape of sealed body after forming, 1 minute~72 hours thermal processing does 40 - 600 Pa・s polyphenylene sulfide 80~100 weight% and resin material which contains glass fiber 0~20 weight% with temperature of 200 - 280 deg C and makes feature is offered.

Furthermore, regarding to this invention, shrinkage ratio in 200 deg C, when the sealed body temperature rise after doing, resetting to room temperature (23 deg C) to 200 deg C, it means shrinkage ratio.

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明で使用するポリフェニレンスルフィド(以下、PPS と略記)は、直鎖状ポリマーであることが好ましい。

直鎖状 PPS とは、一般に、酢酸ナトリウムや水などの重合助剤の存在下に、二官能性モノマーを主体とするモノマーを重合して得られた実質的に直鎖状のポリマーである。

これに対して、架橋タイプの PPS は、一般に、重合助剤を使用することなく重合され、得られた低重合度のポリマーを酸化架橋して増粘(キュアリング)させたものであるが、そのような架橋タイプの PPS は、可撓性や剛性、強度などに劣るため好ましくない。

【0010】

本発明で用いる PPS は、例えば、特公昭 63-33775 号公報、特公昭 53-25589 号公報等に開示された公知の方法により得ることができる。

例えば、特公昭 63-33775 号公報に開示されているように、アルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを N-メチルピロリドンなどの極性溶媒中で、水の存在下に、特定の二段階昇温重合させることにより好適に得ることができる。

アルカリ金属硫化物としては、例えば、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム、硫化セシウムなどを挙げることができる。

反応系で NaSH と NaOH を反応させることにより生成させた硫化ナトリウムなども使用することができる。

【0011】

ジハロ芳香族化合物としては、例えば、p-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、2,5-ジクロロトルエン、p-ジブロムベンゼン、2,6-ジクロロナフタリン、1-メトキシ-2,5-ジクロロベンゼン、4,4'-ジクロロビフェニル、3,5-ジクロロ安息香酸、p,p'-ジクロロジフェニルエーテル、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン、4,4'-ジクロロジフェニルスルホキシド、4,4'-ジクロロジフェニルケトン、及びこれらの 2 種以上の混合物などを挙げることができる。

【0012】

[Embodiment of the Invention]

polyphenylene sulfide (Below, PPS and brief description) which is used with this invention is straight chain polymer, it is desirable .

straight chain PPS, generally, under existing of sodium acetate and water or other polymerization auxiliary agent, polymerizing monomer which designates the bifunctional monomer as main component, acquired is polymer of straight chain substantially.

Vis-a-vis this, PPS of crosslinking type generally, is polymerized without using polymerization auxiliary agent, oxidation crosslinking doing polymer of low degree of polymerization which is acquired, increased viscosity it is something (curing), but the PPS of that kind of crosslinking type, because it is inferior to flexibility and stiffness, intensity etc, is not desirable.

[0010]

It can acquire PPS which is used with this invention, with known method which is disclosed in for example Japan Examined Patent Publication Sho 6 3- 33775 disclosure, Japan Examined Patent Publication Sho 5 3- 25589 disclosure etc.

Way it is disclosed in for example Japan Examined Patent Publication Sho 6 3- 33775 disclosure, it can acquire ideally by alkali metal sulfide and di halo- aromatic compound in N-methyl pyrrolidone or other polar solvent, under existing of water, specific two steps temperature rise polymerizing.

As alkali metal sulfide, for example lithium sulfide, sodium sulfide, potassium sulfide, sulfide rubidium, sulfide cesium etc can be listed.

You can use also NaSH and sodium sulfide etc which forms NaOH by reacting with reaction system.

[0011]

As di halo- aromatic compound, for example p-dichlorobenzene, m-dichlorobenzene, 2,5-dichlor toluene, p-dibromo benzene, 2 and 6 -dichlor naphthalene, 1-methoxy-2,5-dichlorobenzene, 4,4'-dichlor biphenyl, 3,5-dichlor benzoic acid, p,p'-dichlor diphenylether, 4,4'-dichlor diphenylsulfone, 4,4'-dichlor biphenyl sulfoxide, 4,4'-dichlor diphenylketone, and mixture etc of these 2 kinds or more can be listed.

[0012]

本発明で使用する PPS としては、p-フェニレンスルフィド単位を 50 重量%以上、好ましくは 70 重量%以上、より好ましくは 80 重量%以上含有するものが好ましく、特に、ポリ(p-フェニレンスルフィド)、及び m-フェニレンスルフィド単位を少量成分として含むポリ(p-フェニレンスルフィド/m-フェニレンスルフィド)共重合体が好ましい。

p-フェニレンスルフィド単位が少なすぎる PPS を用いると、高温時の封口体の物性が低下する場合がある。

本発明で使用する直鎖状 PPS は、実質的に直鎖状であれば、多少の分岐構造または架橋構造などを含むものであってもよく、より具体的には、例えば、重合時に 1,3,5-トリクロロベンゼン等の 1 分子当たり 3 個以上のハロゲン置換基を有する芳香族ハロゲン化合物を少量存在させることにより、若干の分岐構造を導入したものであってもよい。

[0013]

本発明で使用する PPS は、310 deg C、剪断速度 1200/秒で測定した熔融粘度が 40~600Pa*s の範囲内にあるものである。

PPS の熔融粘度が小さすぎると、封口体の強度や引張伸度が低くなり、封口体を金属容器に装着する工程で、例えば、皿状の金属ケースの端部をかしめる際に割れ等の問題が起こるため好ましくない。

PPS の熔融粘度が高すぎると、薄肉部を有する封口体の成形が困難となるため好ましくない。

PPS の熔融粘度は、好ましくは 100~300Pa*s である。

[0014]

本発明では、樹脂材料として、PPS を単独で使うことができるが、収縮率をより小さくするために、PPS にガラス繊維を配合した樹脂組成物を使用することができる。

ガラス繊維としては、特に限定されず、一般に充填材として使用されている短繊維を用いることができるが、直径 15 μ m 以下のものが伸度発現の点から好ましい。

ガラス繊維は、各種表面処理剤で表面処理したものであってもよい。

ガラス繊維の表面に、酸化防止剤を表面処理することもできる。

[0015]

Those which p-phenylene sulfides unit 50 weight % or more, preferably 70 weight % or more, more preferably 80 weight % or more are contained are desirable as the PPS which is used with this invention, especially, poly (p-phenylene sulfides), and the poly (p-phenylene sulfides/m-phenylene sulfides) copolymer which includes m-phenylene sulfides unit as trace component is desirable.

When PPS where p-phenylene sulfides unit is too little is used, there are times when property of sealed body at time of high temperature decreases.

straight chain PPS which is used with this invention, if it is a straight chain substantially, may be something which includes some branched structure or the crosslinked structure etc, more concretely, at time of for example polymerization to be something which introduces somewhat branched structure aromatic halide where 1, 3 and 5-trichlorobenzene or other per molecule 3 or more have halogen-substituted group trace by existing, is possible.

[0013]

PPS which is used with this invention is something where melt viscosity which was measured with 310 deg C, shear rate 1200/second is inside range of 40 - 600 Pa*s.

When melt viscosity of PPS is too small, intensity and tensile elongation of sealed body become low, with step which mounts sealed body in the metal container, crack occasion where end of metal case of for example dish is caulked and because or other problem happens, are not desirable.

When melt viscosity of PPS is too high, because formation of the sealed body which possesses thin part becomes difficult it is not desirable.

melt viscosity of PPS is preferably 100~300 Pa*s.

[0014]

But with this invention, PPS can be used with alone as the resin material, in order to make shrinkage ratio smaller, resin composition which combines glass fiber to PPS can be used.

As glass fiber, especially it cannot be limited, generally it can use short fiber which is used as filler, but those of diameter 15 μ m or less are desirable from point of elongation revelation.

glass fiber may be something which surface treatment is done with various surface treatment agent.

surface treatment antioxidant also it is possible to surface of glass fiber, too.

[0015]

樹脂材料中の PPS とガラス繊維の割合は、PPS80~100 重量%とガラス繊維 0~20 重量%である。

ガラス繊維を配合することにより、封口体の収縮率をより小さくすることができるが、ガラス繊維の配合割合が大きすぎると、封口体の引張伸度が低下しすぎる。

封口体の引張伸度が小さすぎると、封口体を金属容器に装着する工程で、金属容器の端部を曲げて、封口体をかしめる際に割れが発生したり、金属容器との密着性が低下して、漏液の原因となる。

ガラス繊維の配合割合は、好ましくは 0.1~20 重量%、より好ましくは 5~15 重量%である。

[0016]

本発明で使用する樹脂材料には、ガラス繊維以外に、所望に応じて、その他の充填材、離型剤、着色剤、熱安定剤、紫外線安定剤、防錆剤、難燃剤、滑剤、カップリング剤等の添加剤を配合することができる。

また、樹脂材料には、本発明の目的を阻害しない範囲内において、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリアリーレン、ポリエーテルニトリル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリスチレン、ABS 樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、液晶ポリマー等の樹脂;ポリオレフィン系ゴム、スチレン系ゴム、フッ素ゴム、シリコンゴム等のエラストマー等を配合することができる。

ただし、これらの配合剤は、樹脂材料(PPS+ガラス繊維)100 重量部を基準として、通常、10 重量部以下、好ましくは 5 重量部以下の小割合で使用する事が望ましい。

樹脂材料は、そのまま成形加工機械に供給してもよいし、予め押出機を用いて熔融混練し、取り扱いやすいペレット状にしてから成形加工機械に供給してもよい。

樹脂材料は、各種の成形加工機械に供給され、所望の封口体の形状に成形される。

通常は、射出成形により封口体を成形することが望ましい。

[0017]

PPS in resin material and ratio of glass fiber are PPS80~100 weight% and the glass fiber 0~20 weight%.

shrinkage ratio of sealed body can be made smaller, by combining glass fiber, but when proportion of glass fiber is too large, tensile elongation of sealed body decreases too much.

When tensile elongation of sealed body is too small, with step which mounts sealed body in metal container, bending end of metal container, crack occurring occasion where it caulks sealed body, adhesion of the metal container decreasing, it becomes cause of leaked liquid.

proportion of glass fiber is preferably 0.1~20 weight%, more preferably 5~15 weight%.

[0016]

Other than glass fiber, other filler, mold release, colorant, heat stabilizer, ultraviolet light stabilizer, rust inhibitor, flame retardant, lubricant, coupling agent or other additive can be combined in resin material which is used with this invention according to desire.

In addition, polyester, polyamide, polyimide, polyetherimide, polycarbonate, polyphenylene ether, polysulfone, polyether sulfone, polyether ether ketone, polyether ketone, poly arylene, polyether nitrile, polyethylene, polypropylene, polytetrafluoroethylene, polyvinylidene fluoride, polystyrene, ABS resin, epoxy resin, phenolic resin, urethane resin, liquid crystal polymer or other resin; polyolefin type rubber and styrene type rubber, fluororubber, silicone rubber or other elastomer: etc can be combined in the resin material in inside range which objective of this invention inhibition is not done.

However, of usually, uses these formulation, with small fraction 10 parts by weight or less, preferably 5 parts by weight or less the resin material (PPS+glass fiber) with 100 parts by weight as standard, is desirable.

It is possible to supply resin material, to molder and fabricator device that way the melt mixing to do and, making use of extruder beforehand, to handling easy pellet after it is possible to supply to molder and fabricator device.

resin material is supplied by various molder and fabricator devices, forms in shape of desired sealed body.

Usually, sealed body forms with injection molding is desirable.

[0017]

樹脂材料を封口体の形状に成形した後、200~280 deg C の温度(乾熱条件)で1分間~72時間熱処理を行う。

この熱処理によって、200 deg C における収縮率が0.1%以下という低収縮率の封口体を得ることができる。

射出成形時に、金型温度を高温に保持することによっても、低収縮率の封口体を得ることができるが、成形時間を短くし、樹脂材料の成形時の劣化を防ぎ、さらには、熱処理効果を高めるには、例えば、120~160 deg C 程度の温度に保持した金型に溶融した樹脂材料を射出し、得られた成形物を200~280 deg C の温度で1分間以上72時間以下の時間、熱処理を行うことが好ましい。

一般に、熱処理温度が低いほど熱処理時間を長くし、熱処理温度が高いほど熱処理時間を短くすることが望ましい。

ただし、熱処理時間が短すぎると、十分に収縮率を下げるのが困難となり、逆に、72時間を超えると、工業的、経済的に所望の封口体を得ることが困難となるため好ましくない。

熱処理温度は、低すぎると十分な効果を得ることが困難となり、高すぎると変形したり溶融し始めるので、いずれも好ましくない。

220~260 deg C の温度で、30分間~2時間程度の範囲内で熱処理することが好ましい。

[0018]

本発明の封口体は、200 deg C における収縮率が0.1%以下と極めて小さく、かつ、引張伸度が通常2%以上であるため、表面実装に適している。

本発明者の検討によると、240 deg C 程度の温度で半田リフローを行う際、素子の内部は200 deg C 程度まで上昇する。

このため、封口体を構成するPPSの結晶化が進み、その結果、収縮が起こり、金属容器面との密着性が損なわれる。

高温条件下では、熱膨張のため内部の電解液の漏洩を防ぐことができるものの、室温付近に戻して使用すると内部の電解液が漏洩する不良が発生する。

resin material after forming in shape of sealed body, 1 minute~72 hours thermal processing is done with temperature (dry heat condition) of 200 - 280 deg C.

With this thermal processing, sealed body of low shrinkage, shrinkage ratio in 200 deg C 0.1% or less can be acquired.

At time of injection molding, die temperature is kept with, the sealed body of low shrinkage can be acquired in high temperature, but molding time is made short, deterioration when forming of resin material is prevented, furthermore, to raise heat treatment effect, resin material which is melted in the die which is kept in temperature of for example 120~160 deg C extent injection is done, molded article which it acquires time of 72 hours or less of 1 minute or more, thermal processing is done with temperature of 200 - 280 deg C, it is desirable.

Generally, extent heat treatment time where heat treatment temperature is low is made long, the extent heat treatment time where heat treatment temperature is high is made short, it is desirable.

However, when heat treatment time is too short, shrinkage ratio is lowered to the satisfactory, when it becomes difficult, conversely, exceeds 72 hours, because obtain desired sealed body in industrially, economical and become difficult it is not desirable.

heat treatment temperature, when it is too low, satisfactory effect is obtained, to become difficult, when it is too high, it deforms, because it starts melting, none is desirable.

With temperature of 220 - 260 deg C, thermal processing it does inside range of 30 min~2 hours extent, it is desirable.

[0018]

As for sealed body of this invention, shrinkage ratio in 200 deg C 0.1% or less quite is small, at same time because, tensile elongation is usually 2% or more, it is suitable for surface mounting.

With examination of this inventor, occasion where solder reflow is done with temperature of 240 deg C extent, internal of element rises to 200 deg C extent.

Because of this, crystallization of PPS which forms sealed body advances, as a result, contraction happens, adhesion of metal container aspect is impaired.

Under high temperature condition, because of thermal expansion leak of electrolyte solution of the internal is prevented, although it is possible, resetting to the room temperature vicinity, when you use, it generates deficiency where electrolyte solution of the internal leaks.

これに対して、本発明の封口体を使用すると、半田付けという高温での熱履歴を受けても、収縮率が小さいため、使用中に液漏れを生じることがない素子を得ることができる。

[0019]

本発明の封口体は、引張伸度が 2%以上であることが好ましい。

封口体は、金属容器に装着した後、金属容器の一部を曲げ、封口体をかきめる工程を経る。

この際、封口体の伸度が低いと金属との密着性が低下すると共に封口体本体が割れる等の問題を引き起こす。

このため、本発明では引張伸度が 2%以上であることが好ましい。

なお、本発明でいう引張伸度とは、同一の組成物から得た引張試験用の試料を用いて、封口体を得る工程と同様の熱履歴を加えた後、測定して得られる引張伸度をいう。

本発明の封口体は、金属容器を電極とし、液体または固体の電解質をその内部に封入してなる素子の開口部を密封するための封口体として有用である。

このような素子としては、電気二重層コンデンサなどの電荷蓄積を行う素子、あるいはリチウムイオン電池、ポリアセン電池などの電池(電源素子)などを挙げることができる。

[0020]

[実施例]

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

[0021]

[実施例 1]ポリフェニレンスルフィド(呉羽化学工業製;310 deg C、剪断速度 1200/秒における熔融粘度が 210Pa・s)を、280~310 deg C のシリンダー温度に調整した二軸押出機へ供給して、ペレットを作製した。

得られたペレットを射出成型機(日精樹脂工業製、PS-10E)へ供給し、金型温度 150 deg C、シリンダー温度 280~300 deg C にて、外径 19.4mm、内径 17mm、高さ 1.1mm の封口体を成形した。

Vis-a-vis this, when sealed body of this invention is used, receiving the thermal history with high temperature, soldering, because shrinkage ratio is small, while using it causes liquid leak and it can acquire element where is not.

[0019]

As for sealed body of this invention, tensile elongation is 2% or more, it is desirable.

sealed body after mounting in metal container, bends portion of metal container, passes step which caulks sealed body.

In this case, when elongation of sealed body is low, as adhesion of the metal decreases, or other problem where sealed body main body cracks is caused.

Because of this, with this invention tensile elongation is 2% or more, it is desirable.

Furthermore, tensile elongation as it is called in this invention after adding the thermal history which is similar to step which obtains sealed body making use of specimen for tensile test which is acquired from same composition, measuring, is tensile elongation which is acquired.

It is useful as sealed body in order to seal up opening of element where sealed body of this invention designates metal container as electrode, encloses electrolyte of liquid or solid into internal and becomes.

As this kind of element, element, or lithium ion battery, polyacene battery or other battery (power supply element) etc which does electric double layer capacitor or other charge accumulation can be listed.

[0020]

[Working Example(s)]

Below, Working Example and Comparative Example is shown, this invention is explained furthermore in detail, but this invention is not something where is limited in only the Working Example which catches.

[0021]

Supplying to twin screw extruder which adjusted [Working Example 1] polyphenylene sulfide (Kureha Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-053-6883) make; melt viscosity in 310 deg C, shear rate 1200/second 210 Pa·s), cylinder temperature of 280 - 310 deg C, it produced pellet.

It supplied pellet which it acquires to injection molding machine (Nissei Plastic Industrial Co. Ltd. (DB 69-060-7098) make, PS-10E), with the die temperature 150 deg C, cylinder temperature 280~300 deg C, sealed body of outer diameter 19.4 mm, inner diameter 17 mm, height 1.1 mm formed.

このようにして得られた封口体を 240 deg C で 1 時間熱処理した後、室温 (23 deg C) まで冷却した。

収縮率の測定

上記得られた封口体を 200 deg C まで昇温した後、室温にまで戻したときの収縮率を測定したところ、0.08%であった。

引張伸度の測定

前記で得られたペレットから引張試験 (JIS K7113) 用の試験片を成形し、240 deg C に 1 時間置き、室温まで戻してから引張伸度を測定したところ、8.0%であった。

漏液試験

得られた封口体を金属容器に装着し、プロピレンカーボネートに LiClO_4 を溶解させた電解液を用いたリチウムイオン電池を 10 個作成した。

作成したリチウムイオン電池の裏面に半田ペーストを塗り、180 deg C に予熱後、240 deg C まで昇温して、ガラスエポキシ製基板に半田付けを行った。

半田付け後、室温に 7 日間置き電解液の漏液の有無を観察した。

1 個の試料中、漏液が見られた試料は無かった。

【0022】

[実施例 2] 実施例 1 と同じ PPS9kg とガラス繊維 (日本電子硝子製、直径 13 μm) 1kg を混合し、280~310 deg C のシリンダー温度に調整した二軸押出機へ供給し、ペレットを作製した。

得られたペレットを射出成型機 (日精樹脂工業製、PS-10E) へ供給し、金型温度 150 deg C、シリンダー温度 280~300 deg C にて、外径 19.4mm、内径 17mm、高さ 1.1mm の封口体を成形した。

得られた封口体を 240 deg C に 1 時間置いて熱処理を行った後、室温にまで冷却した。

収縮率の測定

得られた封口体を 200 deg C まで昇温し、室温まで戻したときの収縮率を測定したところ、0.04%であった。

引張伸度の測定

sealed body which it acquires in this way with 240 deg C 1 hour thermal processing afterdoing, was cooled to room temperature (23 deg C).

Measurement of shrinkage ratio

When description above sealed body which is acquired temperature rise afterdoing, resetting to room temperature to 200 deg C, when shrinkage ratio was measured, it was 0.08%.

Measurement of tensile elongation

From pellet which is acquired with description above tensile test (JIS K7113) to form, 1 hour to place specimen of business in 240 deg C, after resetting to room temperature, when it measured tensile elongation, it was 8.0%.

leaked liquid test

sealed body which it acquires was mounted in metal container, lithium ion battery which uses electrolyte solution which melts LiClO_4 in propylene carbonate was drawn up 10.

It painted solder paste in rear surface of lithium ion battery which it drew up in 180 deg C after preheating, temperature rise did to 240 deg C, did soldering in glass epoxy make substrate.

After soldering, presence or absence of leaked liquid of 7 day putting electrolyte solution was observed in room temperature.

In specimen of 1, there was not a specimen where you could see the leaked liquid.

【0022】

Same PPS9 kg as [Working Example 2] Working Example 1 and glass fiber (JEOL glass make and diameter 13 μm) it mixed 1 kg, it supplied to twin screw extruder which was adjusted cylinder temperature of 280 - 310 deg C, produced pellet.

It supplied pellet which it acquires to injection molding machine (Nissei Plastic Industrial Co. Ltd. (DB 69-060-7098) make, PS-10E), with the die temperature 150 deg C, cylinder temperature 280~300 deg C, sealed body of outer diameter 19.4 mm, inner diameter 17 mm, height 1.1 mm formed.

1 hour putting in place sealed body which it acquires in 240 deg C, after doing thermal processing, it cooled to room temperature.

Measurement of shrinkage ratio

When temperature rise it did sealed body which it acquires to 200 deg C, resetting to room temperature when shrinkage ratio was measured, it was 0.04%.

Measurement of tensile elongation

前記得られたペレットから引張試験片を成形し、240 deg C に 1 時間置き、室温まで戻してから引張伸び度を測定したところ、3.2%であった。

漏液試験

得られた封口体を金属容器に装着し、プロピレンカーボネートに LiClO_4 を溶解させた電解液を用いたリチウムイオン電池を 10 個作成した。

作成したリチウムイオン電池の裏面に半田ペーストを塗り、180 deg C に予熱後、240 deg C まで昇温して、カラスエポキシ製基板に半田付けを行った。

半田付け後、室温に 7 日間置き電解液の漏液の有無を観察した。

1 個の試料中、漏液が見られた試料はなかった。

【0023】

[実施例 3] PPS8.5kg とガラス繊維 1.5kg を混合した他は、実施例 2 と同様の操作を行った。

結果を表 1 に示す。

【0024】

[比較例 1] 得られた封口体を熱処理しなかった他は、実施例 1 と同様の操作を行った。

結果を表 1 に示す。

【0025】

[比較例 2] 得られた封口体を熱処理しなかった他は、実施例 2 と同様の操作を行った。

結果を表 1 に示す。

【0026】

[比較例 3] PPS7kg とガラス繊維 3kg を使用した他は、実施例 2 と同様の操作を行った。

結果を表 1 に示す。

【0027】

[実施例 4] 溶融粘度 210Pa·s の PPS を PPS(呉羽化学工業製; 310 deg C、剪断速度 1200/秒)における溶融粘度 120Pa·s)に代えたこと以外は、実施例 2 と同様の操作を行った。

Description above from pellet which is acquired to form, 1 hour to place tensile test piece in 240 deg C, after resetting to room temperature, when it measured tensile elongation, it was 3.2%.

leaked liquid test

sealed body which it acquires was mounted in metal container, lithium ion battery which uses electrolyte solution which melts LiClO_4 in propylene carbonate was drawn up 10.

It painted solder paste in rear surface of lithium ion battery which it drew up in 180 deg C after preheating, temperature rise did to 240 deg C, did soldering in crow epoxy make substrate.

After soldering, presence or absence of leaked liquid of 7 day putting electrolyte solution was observed in room temperature.

In specimen of 1, there was not a specimen where you could see the leaked liquid.

【0023】

[Working Example 3] PPS8.5 kg and besides glass fiber 1.5 kg is mixed did operation of being similar to Working Example 2.

Result is shown in Table 1.

【0024】

[Comparative Example 1] besides thermal processing it does not do sealed body which is acquired, operation of being similar to Working Example 1 was done.

Result is shown in Table 1.

【0025】

[Comparative Example 2] besides thermal processing it does not do sealed body which is acquired, operation of being similar to Working Example 2 was done.

Result is shown in Table 1.

【0026】

[Comparative Example 3] PPS7 kg and besides glass fiber 3 kg is used did operation of being similar to Working Example 2.

Result is shown in Table 1.

【0027】

Other than thing which replaces PPS of [Working Example 4] melt viscosity 210 Pa·s to the PPS (Kureha Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-053-6883) make; melt viscosity 120 Pa·s in 310 deg C、shear rate 1200/second), operation of being similar to Working Example 2 was done.

結果を表 1 に示す。

【0028】

[比較例 4] 溶融粘度 210Pa・s の PPS を PPS(呉羽化学工業製; 310 deg C、剪断速度 1200/秒における溶融粘度が 20Pa・s) に代えたこと以外は、実施例 2 と同様の操作を行った。

結果を表 1 に示す。

【0029】

【表 1】

		実 施 例				比 較 例			
		1	2	3	4	1	2	3	4
組 成 (%)	PPS (1)	100	90	85	—	100	90	70	—
	PPS (2)	—	—	—	90	—	—	—	—
	PPS (3)	—	—	—	—	—	—	—	90
	ガラス繊維	0	10	15	10	0	10	30	10
熱処理	温度 (°C)	240	240	240	240	—	—	240	240
	時間 (hr)	1	1	1	1	—	—	1	1
伸度 (%)		8.0	3.2	2.0	2.8	15.0	3.5	1.5	0.7
収縮率 (%)		0.08	0.04	0.03	0.04	0.70	0.70	0.01	0.04
漏液 試験	漏液試料数 /全試料数	0/10	0/10	0/10	0/10	5/10	3/10	6/10	3/10

(脚注)

PPS(1): 溶融粘度 (310 deg C、剪断速度 1200/秒) 210Pa・s

PPS(2): 溶融粘度 (310 deg C、剪断速度 1200/秒) 120Pa・s

PPS(3): 溶融粘度 (310 deg C、剪断速度 1200/秒) 20Pa・s

【0030】

【発明の効果】

本発明によれば、半田耐熱性に優れた PPS 製の封口体が提供される。

本発明の封口体は、収縮率が小さく、かつ、適度な引張伸度を有しているため、電気二重層コンデンサ、リチウムイオン電池、ポリアセン電池など、電荷蓄積を行う素子や電源素子などであって、特に表面実装用の素子に好適に使用される。

Result is shown in Table 1.

[0028]

Other than thing which replaces PPS of [Comparative Example 4] melt viscosity 210 Pa*s to the PPS (Kureha Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-053-6883) make; melt viscosity in 310 deg C、shear rate 1200/second 20 Pa*s), operation of being similar to Working Example 2 was done.

Result is shown in Table 1.

[0029]

[Table 1]

(note)

PPS (1): melt viscosity (310 deg C、shear rate 1200/second) 210 Pa*s

PPS (2): melt viscosity (310 deg C、shear rate 1200/second) 120 Pa*s

PPS (3): melt viscosity (310 deg C、shear rate 1200/second) 20 Pa*s

[0030]

[Effects of the Invention]

According to this invention, sealed body of PPS make which is superior in solder heat resistance is offered.

Because as for sealed body of this invention, shrinkage ratio is small, at sametime, has possessed suitable tensile elongation, it is used for ideal, for element for the especially surface mounting with such as element and power supply element which such as electric double layer capacitor, lithium ion battery、polyacene battery do charge accumulation

【図面の簡単な説明】

【図1】

図1は、リチウムイオン電池の一例の構造を示す断面図である。

【符号の説明】

1

正極(MnO₂)

2

負極(Li)

3

有機電解液を含浸させたセパレータ

4

集電層

5

皿状の金属ケース(正極缶)

6

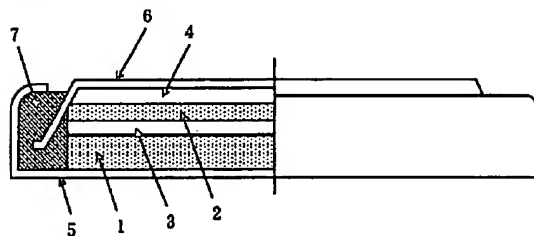
金属蓋(負極キャップ)

7

封口体

Drawings

【図1】



accumulation.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1]

Figure 1 is sectional view which shows structure of one example of the lithium ion battery.

[Explanation of Symbols in Drawings]

1

positive electrode (MnO₂)

2

negative electrode (Li)

3

separator which impregnates organic electrolyte solution

4

collector layer

5

metal case of dish (positive electrode can)

6

metal lid (negative electrode cap)

7

sealed body

[Figure 1]

